

образованию воды. А также, из емкостей для накопления ББФ и изобутановой фракции, необходимо постоянно отводить воду.

Из рис. 2 видно, что при увеличении доли органических веществ в кислоте, октановое число алкилата снижается, что подтверждает описанные выше закономерности.

Литература

1. Дорогочинский А. З., Лютер А. В., Вольпова Е. Г., Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. – М.: Химия, 1970– 216 с.
2. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Нурмаканова А.Е., Бойченко С.С., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В., Использование математической модели процесса алкилирования изобутана олефинами для мониторинга работы промышленной установки и тренинга технологического персонала в ОАО «Газпромнефть–Омский НПЗ». – Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – №2. – с.33-43.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Бердникова, В.В. Машнич, М.В. Майлин

Научные руководители: научный сотрудник Е.В. Францина, доцент Н.И. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В настоящее время активно исследуются регионы Арктики. Для исследований применяется высоконагруженная техника, для которой необходимо дизельное топливо с улучшенными низкотемпературными характеристиками. В данной работе исследован состав дизельных фракций методами хроматографии и ИК-спектроскопии.

Объектом исследования выбраны 3 дизельные фракции различного углеводородного состава, основные эксплуатационные характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Эксплуатационные характеристики фракций

| Характеристика | Дизельная фракция 1 (ДФ 1) | Дизельная фракция 2 (ДФ 2) | Дизельная фракция 3 (ДФ 3) |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Температура помутнения $T_{п}$, °С | -9 | -5 | -11 |
| Температура застывания, T_z , °С | -25 | -21 | -15 |
| Цетановый индекс (ГОСТ) | 48 | 50 | 55 |

Для разделения дизельной фракции (ДФ) использовали стандартную методику разделения нефти, которая соответствует ГОСТ 11858-66 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ».

Навеску ДФ разбавляли 40-кратным по объему количеством н-гексана и тщательно перемешивали. Для полного осаждения асфальтенов раствор помещали в темное место на 24 ч. После отфильтровывали асфальтены, из полученного фильтрата отгоняли растворитель. Затем смесь масел и смол разделяли хроматографически. В адсорбционную колонку насыпали силикагель. Весовое соотношение силикагеля к исследуемому образцу составляло 1:40. Сорбент заполняли растворителем, объемом 200-250 мл. Далее в колонку заливали раствор исследуемого образца. Для десорбции масел в резервуар колонки заливали смесь бензола и петролейного эфира в соотношении 3:7. Смолистые вещества элюировали спиртобензольной смесью в соотношении 1:1. Растворители отгоняли на ротаторном испарителе. Полученные фракции анализировали на ИК-спектрометре.

Соединений, относящихся по способу выделения к асфальтенам, во всех трех фракциях не удалось обнаружить, но наблюдались изменения массы фильтра, которое определили, как механические примеси (таб. 2). Максимальное содержание примесей наблюдается в дизельной фракции 3. Наибольшим содержанием смол характеризуется дизельная фракция 1.

Таблица 2

Компонентный состав дизельных фракций

| Образец | Мех примеси, %отн. | Масла, %отн. | Смолы, %отн. | Потери, % |
|---------|--------------------|--------------|--------------|-----------|
| ДФ 1 | 0,25 | 95,2 | 2,52 | 2 |
| ДФ 2 | 0,85 | 95,5 | 0,65 | 3 |
| ДФ 3 | 1,92 | 96,1 | 0,98 | 1 |

Полученные хроматографически смолы и масла были исследованы с помощью метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400 – 4000 см^{-1} . Образцы в растворе четыреххлористого углерода наносили в виде пленки на пластинки из бромид калия. Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation. Электронные спектры поглощения получали на спекрофотометре «Uvikon 943» в ультрафиолетовой области $\lambda = 190-400$ нм и видимой области $\lambda = 400-700$ нм.

СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

По данным ИК-спектроскопии (табл. 3, 4) в составе масел и смол ДФ присутствуют алифатические структуры, на это указывают полосы поглощения валентных и деформационных колебаний С–Н в алифатических группах. В спектре проявляются полосы поглощения ароматических структур, о чем свидетельствуют наличие полос поглощения характерных для деформационного колебания С=C в бензольном кольце и полосы «ароматического триплета».

В спектре масел (табл. 3) среди гетероорганических соединений присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентному колебанию S=O – группы в сульфоксидах. В ДФ 3 дополнительно появляются кислородсодержащие соединения, на это указывают полосы поглощения алифатических эфиров насыщенных карбоновых кислот и валентные колебания –C–O – групп ароматических эфиров.

В спектре смол (табл. 4) наблюдается высокая интенсивность полос поглощения гетероорганических соединений. В составе смол ДФ установлены различные кислородные соединения. В ДФ 2 установлены алифатические эфиры насыщенных карбоновых кислот, в ДФ 3 алифатические кислоты, насыщенные альдегиды и кетоны присутствуют в ДФ 1 и ДФ 2. Среди гетероорганических соединений присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентному колебанию S=O – группы в сульфоксидах, дополнительно появляются кислородсодержащие соединения, на это указывают полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям –C–O – групп эфиров [1]. Дополнительно в смолах ДФ 1 и ДФ 2 проявляется полоса поглощения, соответствующая колебаниям N–O-группы амидов. Полосы поглощения валентного колебания S=O – группы в сульфоксидах присутствуют во всех образцах ДФ.

Таблица 3

Спектральные показатели масел по данным ИК Фурье-спектроскопии

| Образец | Оптическая плотность D в max полосы поглощения, ν см ⁻¹ | | | | | | | Спектральные показатели | | | | |
|---------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1740 | 1710 | 1600 | 1465 | 1380 | 1030 | 720 | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ |
| ДФ 1 | - | - | 0.054 | 0.659 | 0.338 | 0.043 | 0.103 | 0.529 | - | 0.512 | 8.0917 | 0.066 |
| ДФ 2 | - | - | 0.049 | 0.759 | 0.395 | 0.044 | 0.110 | 0.452 | - | 0.520 | 10.140 | 0.058 |
| ДФ 3 | 0.040 | - | 0.047 | 0.669 | 0.346 | 0.040 | 0,107 | 0.446 | 0.06 | 0.517 | 9.4769 | 0.067 |

Таблица 4

Спектральные показатели смол по данным ИК Фурье-спектроскопии

| Образец | Оптическая плотность D в max полосы поглощения, ν см ⁻¹ | | | | | | | Спектральные показатели | | | | |
|---------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1740 | 1710 | 1600 | 1465 | 1380 | 1030 | 720 | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ |
| ДФ 1 | | 0,404 | 0.308 | 0.773 | 0.625 | 0.321 | 0.125 | 2.464 | 0.523 | 0.809 | 2.154 | 0.415 |
| ДФ 2 | 0.419 | | 0.138 | 0.677 | 0.452 | 0.24 | 0.121 | 1.140 | 0.619 | 0.668 | 3.396 | 0.355 |
| ДФ 3 | 0.629 | | 0.239 | 0.754 | 0.5 | 0.24 | 0.112 | 2.134 | 0.834 | 0.663 | 2.204 | 0.318 |

По данным ИК Фурье-спектроскопии исследуемые масла характеризуются различными значениями спектральных показателей (табл. 3): ароматичности (C₁=D1600/D720), окисленности (C₂=D1710/D1465), разветвленности (C₃=D1380/D1465), алифатичности (C₄=D720 + D1380/D1600) и осерненности (C₅=D1030/D1465).

По данным (табл. 3) масла ДФ 1 характеризуются наиболее высоким значением ароматичности (C₂=0,5291). Масла ДФ 2 характеризуются наибольшим коэффициентом алифатичности (C₄=10,1405), масла ДФ 3 являются наиболее окисленными (C₂=0,0608) по сравнению с маслами ДФ 1 и ДФ 3.

По данным (табл. 4) смолы ДФ 2 характеризуются наиболее низким значением ароматичности (C₂=1,140) и наибольшим коэффициентом алифатичности C₄=3,396, смолы ДФ 3 являются наиболее окисленными (C₂=0,834) по сравнению с маслами ДФ 1 ДФ 3.

Выводы:

1. Исследован состав трех образцов дизельных фракций различного углеводородного состава методами хроматографии и ИК-спектроскопии.
2. Анализ дизельных фракций методом колоночной хроматографии показал, что в образцах содержится различное содержание масел, смол и механических примесей, отличающихся по своему составу. Содержание масел во всех образцах примерно одинаково и составляет 95,96 %отн., наибольшее содержание смол в образце ДФ 1 (2,52 %отн.) по сравнению с ДФ 2 и ДФ 3 (0,65-0,98 %отн.), что связано с высокой ароматичностью данного образца (C₁=2,464).
3. Анализ масел, содержащихся в дизельных фракциях методом ИК-спектроскопии показал, что масла ДФ 1 характеризуются высокой ароматичностью, ДФ 2 алифатичностью, ДФ 3 окисленностью. По показателю осерненности масла всех образцов примерно одинаковы.
4. Анализ смол, содержащихся в дизельных фракциях методом ИК-спектроскопии показал, что смолы ДФ 1 характеризуются наибольшей разветвленностью и ароматичностью, ДФ 2 алифатичностью, а ДФ 3 окисленностью.
5. По значению спектральных показателей масел смол установлено, что в маслах преимущественно концентрируются соединения алифатической природы, а в смолах – ароматической. При этом в смолах содержится большее количество гетероорганических соединений (окисленных и сернистых), что свидетельствует о преимущественном концентрировании гетероорганики в тяжелых углеводородах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Литература

1. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К., Генц Ф., Глух Р., Домшке Г., Зайлер Э., Майер Р., Мец П., Мюллер К., Пафель Д., Фангхенель Э., Фауст Ю., Фишер М., Хабишер В., Шветлик К., Шмидт Г., Шольберг К., Цеппенфельд Г. Органикум. – М.: Мир, 2008. – 504 с.

О ВЛИЯНИИ ГРУППОВОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

И.А. Богданов, А.А. Алтынов, М.В. Киргина

Научный руководитель - доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одним из наиболее простых в применении и экономически обоснованным способом производства зимнего и арктического дизельного топлива в России является использование присадок. Топливо, производимое вышеописанным способом, получают введением в прямогонные дизельные фракции и их композиции депрессорных присадок, улучшающих низкотемпературные свойства. Существенным недостатком данного способа производства является отсутствие универсальных низкотемпературных присадок и их концентраций – это связано с особенностью механизма действия присадок и взаимодействием компонентов присадок с различными группами углеводородов, входящими в состав дизельных фракций.

Целью данной работы было установить, как групповой углеводородный состав прямогонного дизельного топлива влияет на эффективность действия низкотемпературных присадок.

Для проведения исследования были выбраны 5 образцов прямогонного дизельного топлива, полученные с предприятий Томской области и три депрессорные присадки для дизельных топлив (А, В, С). Для образцов были определены следующие свойства: фракционный состав согласно методике, представленной в ГОСТ ISO 3405-2013 «Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении» [3]; групповой состав согласно методике, приведенной в [4]; температура помутнения по методике, приведенной в ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [2]; температура застывания по методике, представленной в ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» [1]. Результаты определения фракционного состава исследуемых образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Фракционный состав образцов дизельного топлива

| Номер образца | Н.К. | ФС _{10%} | ФС _{20%} | ФС _{30%} | ФС _{40%} | ФС _{50%} | ФС _{60%} | ФС _{70%} | ФС _{80%} | ФС _{90%} |
|---------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | °C | | | | | | | | | |
| 1 | 160 | 189 | 200 | 216 | 232 | 248 | 265 | 284 | 304 | 338 |
| 2 | 149 | 190 | 211 | 229 | 248 | 262 | 276 | 292 | 309 | 332 |
| 3 | 151 | 183 | 211 | 222 | 254 | 271 | 289 | 310 | 329 | 359 |
| 4 | 138 | 161 | 179 | 204 | 227 | 247 | 266 | 284 | 306 | 330 |
| 5 | 145 | 159 | 190 | 211 | 235 | 251 | 270 | 282 | 297 | 312 |

Из результатов, представленных в таблице 1, следует, что наиболее высокой температурой кипения обладает образец под номером 3, а наименьшей температурой кипения образец под номером 5.

Результаты определения группового состава исследуемых образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Групповой состав образцов дизельного топлива

| Номер образца | Содержание углеводородов, % мас. | | |
|---------------|----------------------------------|---------|----------|
| | Ароматические углеводороды | Нафтенy | Парафины |
| 1 | 23,9 | 30,1 | 46,0 |
| 2 | 23,5 | 29,6 | 46,9 |
| 3 | 22,3 | 33,5 | 44,2 |
| 4 | 22,6 | 31,1 | 46,3 |
| 5 | 21,7 | 34,6 | 43,7 |

Из результатов, представленных в таблице 2 видно, что во всех исследуемых образцах преобладающей группой углеводородов являются парафины, нафтенy занимают промежуточную позицию, наименьшую долю в составе образцов занимают ароматические углеводороды.

Результаты определения низкотемпературных свойств, исследуемых образцов дизельного топлива представлены в таблице 3.